

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 08 103.8

**Anmeldetag:** 26. Februar 2003

**Anmelder/Inhaber:** BAYER AKTIENGESELLSCHAFT, Leverkusen/DE

**Bezeichnung:** Wässrige Beschichtungsmittel auf Basis  
von PUR-PAC-Hybriddispersionen

**IPC:** C 08 L, C 09 D

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 2. Dezember 2003  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

Letang

### Wässrige Beschichtungsmittel auf Basis von PUR-PAC-Hybriddispersionen

Die Erfindung betrifft wässrige Polyurethan(PUR)-Polyacrylat(PAC)-Hybrid-Sekundärdispersionen und die daraus hergestellten wässrigen Zweikomponenten(2K)-Beschichtungsmittel, ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.

Wässrige Beschichtungssysteme auf Basis von Polyurethan-Polyacrylat-Hybriddispersionen sind in der Lackindustrie bereits bekannt und stark verbreitet. Der Vorteil der physikalischen Mischung ("Blend") gegenüber getrennt hergestellten Polyurethan- und Polyacrylat-Dispersionen besteht darin, dass die Hybriddispersionen die positiven Eigenschaften von Polyurethan-Dispersionen in synergistischer Weise mit denen von Polyacrylat-Dispersionen verbinden. Üblicherweise werden die Polyurethan-Polyacrylat-Hybriddispersionen durch Emulsionspolymerisation eines Vinylpolymerisats ("Polyacrylat") in einer wässrigen Polyurethandispersion hergestellt. Es ist jedoch auch möglich, die Polyurethan-Polyacrylat-Hybriddispersionen als Sekundärdispersion herzustellen.

Unter dem Begriff „Sekundärdispersionen“ werden solche wässrigen Dispersionen verstanden, die zunächst im homogenen organischen Medium polymerisiert werden und danach unter Neutralisation im Allgemeinen ohne Zusatz externer Emulgatoren im wässrigen Medium umdispergiert werden.

WO-A 95/16004 beschreibt beispielsweise wasserverdünnbare Lackbindemittel auf Basis von Oligourethan-Acrylatcopolymerisaten. Dabei wird eine Monomermischung aus vinylisch ungesättigten Monomeren in einem mit Wasser verdünnbaren organischen Lösungsmittel und in Gegenwart eines wasserlöslichen Oligourethans mit einer Molekularmasse von 750 bis 1000 radikalisch polymerisiert. Diese Sekundärdispersion wird dann zur Formulierung von Einbrennlacken eingesetzt.

In der DE-A 40 10 176 werden oxidativ trocknende Lacke offenbart, wobei als Bindemittel ein Polymer eingesetzt wird, welches dadurch erhältlich ist, dass in einem orga-

nischen Lösemittel (A) ethylenisch ungesättigte Monomere in Gegenwart (B) eines Polyurethanharzes, das polymerisierbare Doppelbindungen enthält, polymerisiert werden.

- 5 In der EP-A 657 483 werden wässrige Zweikomponenten-Überzugsmassen, bestehend aus einer Polyisocyanat-Komponente und einer wässrigen Polyurethan-Dispersion als Polyolkomponente beschrieben. Die Polyolkomponente wird dabei durch Neutralisation und Dispergierung von mit Säuregruppen hydrophilierten, laterale und oder terminale Vinylgruppen enthaltenden, ungesättigten Polyurethan-Makromeren hergestellt.
- 10 Anschließend werden diese PUR-Makromere, gegebenenfalls nach Zugabe weiterer vinylischer Monomere, in wässriger Phase radikalisch polymerisiert.

- Schließlich offenbart die EP-A 742 239 Zweikomponenten-Beschichtungssysteme, basierend auf Polyisocyanat-Vernetzern und wässrigen hydroxyterminierten Polyurethanprepolymer/Acryl-Hybriden. Diese Hybridpolymere werden erhalten, in dem
- 15 ein wasserdispergierbares NCO-funktionelles Urethan-Prepolymer mit mindestens einem hydroxyfunktionellen Acrylatmonomer und einem Alkanolamin zu einem hydroxyfunktionellen Urethan-Prepolymer/Monomer-Gemisch umgesetzt und in Wasser dispergiert wird. Dieser Dispersion wird dann ein radikalischer Initiator und ein
- 20 Hydroxygruppen enthaltender Kettenverlängerer zugesetzt und anschließend durch Erwärmen der wässrigen Reaktionsmischung sowohl die radikalische Polymerisation der Acrylatmonomere als auch den Kettenverlängerungsschritt des Polyurethans durchgeführt und vervollständigt. Die so erhaltenen hydroxyfunktionellen Polyurethanprepolymer/Acryl-Hybrid-Dispersionen können dann durch Einrühren hydrophiler
- 25 Polyisocyanate zu den gebrauchsfertigen Zweikomponenten-Beschichtungsmitteln formuliert werden. Nachteilig ist hier der Einsatz von bis zu 6 % an Molekulargewichtsregler, bezogen auf Acrylatmonomer, wie Thiole, die wichtige Lackeigenschaften wie Beständigkeitseigenschaften und Filmhärte negativ beeinflussen können.

Geeignete Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen, die sich zur Herstellung von Zweikomponenten(2K)-Beschichtungsmitteln eignen, werden im Stand der Technik hingegen nicht offenbart.

5 Insgesamt besteht bei den Systemen des Standes der Technik das Problem der Einarbeitung des Polyisocyanathärter in die Bindemittel-Dispersion. Die Homogenität des Zweikomponenten-Wasserlacks beeinflusst in starkem Maße den Glanz der ausgehärteten Beschichtungen.

10 Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit in der Bereitstellung einer PUR-PAC-Hybriddispersion, in welcher sich Polyisocyanate problemlos einarbeiten lassen und somit die Herstellung hochwertiger Lacke möglich wird. Insbesondere sollten die Beschichtungen einen sehr hohen Glanz, in der Regel größer 80 % Restganz im 20°-Winkel, Fülle und Transparenz bei gleichzeitig sehr guten Beständigkeitseigenschaften aufweisen, wie z.B. Beständigkeit gegenüber Wasser, Lösemittel, Chemikalien, Wit-  
15 terungseinflüsse wie UV- und Wetterbeständigkeit und mechanische Beanspruchung z.B. Kratzbeständigkeit. Die Pendelhärten nach König sollten Werte von größer 140 Sekunden erreichen. Solche hochwertigen Klar- und Decklacksysteme werden z.B. in der Autoserienlackierung, Autoreparaturlackierung, Großfahrzeuglackierung, Kunststoff- oder Holz-/Möbellackierung eingesetzt.

20 Es wurde nun gefunden, dass sich das Eigenschaftsniveau der Lackfilme im Hinblick auf die genannten Anforderungen deutlich verbessern lässt, wenn die Beschichtungsmittel wässrige Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen enthalten, die  
25 dadurch erhalten werden, dass die Polymerisation der Vinylmonomeren in Gegenwart des Polyurethans in nicht wässriger Phase, d.h. in Substanz oder vor der Dispergierung in wässrigem Medium erfolgt, ohne das dabei externe Emulgatoren oder Molekulargewichtsregler eingesetzt werden müssen.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass

(I) ein Polyurethan (A) mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von 1100 bis 10000, bevorzugt von 1200 bis 8000 und besonders bevorzugt von 1500 bis 6000, das keine polymerisierbaren Doppelbindungen enthält, in nicht wässriger Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart von vinylisch ungesättigten Monomeren, die keine gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen tragen, hergestellt wird,

(II) ein oder mehrere vinylisch ungesättigte Monomere (B), ausgewählt aus mindestens einem der Gruppe enthaltend

(B1) säurefunktionelle Monomere,

(B2) hydroxy- und/oder amino-funktionelle Monomere,

(B3) weitere, von (B1) und (B2) verschiedene Monomere,

zur Polyurethan-Lösung aus Schritt (A) zugegeben und in homogener, nicht-wässriger Phase radikalisch polymerisiert werden,

(III) zumindest ein Teil der neutralisierbaren Gruppen neutralisiert werden und

(IV) das Hybridpolymer anschließend in die wässrige Phase dispergiert wird, wobei die Neutralisation vor oder nach der Vinylpolymerisation oder während des Dispergierschrittes erfolgen kann.

Ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundär-dispersionen erhältlich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren.

Das zum Aufbau der erfindungsgemäßen PUR-PAC-Hybrid-Sekundärdispersionen eingesetzte Polyurethan (A) kann aus den grundsätzlich in der Lackchemie bekannten Bausteinen aufgebaut werden.

Die Bausteine zur Herstellung des Polyurethans (A) sind

(A1) Polyisocyanate,

und mindestens eine Verbindung, die gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthält und ausgewählt ist aus der Gruppe der

- 5 (A2) Polyole und/oder Polyaminen mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von mindestens 400,
- (A3) Verbindungen, die mindestens eine ionische oder potentiell ionische Gruppe und mindestens eine weitere gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe aufweisen und/oder nichtionisch hydrophilierend wirkenden Verbindungen, die mindestens eine weitere gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe aufweisen,
- 10 (A4) niedermolekulare Verbindungen mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von kleiner 400, die von (A2), (A3) und (A5) verschieden sind und mindestens zwei, mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten
- (A5) Verbindungen, die monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten, wobei sich diese Bausteine jeweils am
- 15 Kettenende des Urethangruppen enthaltenden Polymers befinden.

Als Komponente (A1) geeignete Polyisocyanate sind z.B. Diisocyanate des Molekulargewichtsbereichs 140 bis 400 mit aliphatisch, cycloaliphatisch, araliphatisch und/oder

20 aromatisch gebundenen Isocyanatgruppen, wie z.B. 1,4-Diisocyanatobutan, 1,6-Diisocyanatohexan (HDI), 2-Methyl-1,5-diisocyanatopentan, 1,5-Diisocyanato-2,2-dimethylpentan, 2,2,4- bzw. 2,4,4-Trimethyl-1,6-diisocyanatohexan, 1,10-Diisocyanatodecan, 1,3- und 1,4-Diisocyanatocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(isocyanatomethyl)-cyclohexan, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethylcyclohexan (Isophoron-

25 diisocyanat, IPDI), 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 1-Isocyanato-1-methyl-4(3)isocyanatomethylcyclohexan, Bis-(isocyanatomethyl)-norbornan, 1,3- und 1,4-Bis-(2-isocyanato-prop-2-yl)-benzol (TMXDI), 2,4- und 2,6-Diisocyanatotoluol (TDI), 2,4'- und 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, 1,5-Diisocyanatonaphthalin oder beliebige Gemische solcher Diisocyanate.

Bevorzugt handelt es sich um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Besonders bevorzugte Ausgangskomponenten (A1) sind Polyisocyanate bzw. Polyisocyanatgemische auf Basis von HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

Weiterhin geeignet als Polyisocyanate (A1) sind beliebige, durch Modifizierung einfacher aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Diisocyanate hergestellte, aus mindestens zwei Diisocyanaten aufgebaute Polyisocyanate mit Uretidion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintrionstruktur, wie sie beispielsweise in J. Prakt. Chem. 336 (1994), S. 185 - 200 beschrieben sind.

Als Verbindungen, die gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten, sind Polyole und/oder Polyamine (A2), die ein mittleres Molekulargewicht  $M_n$  von 400 bis 6000, bevorzugt von 600 bis 2500 besitzen, geeignet. Ihre OH-Zahl und/oder NH-Zahl beträgt im Allgemeinen 22 bis 400, bevorzugt 50 bis 200 und ihre OH- und/oder NH-Funktionalität ist größer oder gleich 1,6, bevorzugt 2 bis 4. Beispiele für derartige Polyole sind Polyetherpolyole, Polyesterpolyole, Polycarbonatpolyole, Polyestercarbonatpolyole, Polyesteramidpolyole, Polyamidpolyole, Epoxidharzpolyole und deren Umsetzungsprodukte mit  $\text{CO}_2$ , Poly(meth)acrylatpolyole, Polyacetalpolyole, gesättigte und ungesättigte, gegebenenfalls fluorierte Kohlenwasserstoffpolyole und Polysiloxanpolyole. Von diesen Polyolen sind die Polyether-, Polyesterpolyole und Polycarbonatpolyole bevorzugt, besonders bevorzugt sind solche, die nur endständige OH-Gruppen aufweisen und eine Funktionalität von größer oder gleich 1,6, bevorzugt von 2 bis 4 besitzen.

Anstelle von OH-Gruppen können die Verbindungen der Komponente (A2) auch anteilig oder ausschließlich primäre oder sekundäre Aminogruppen als NCO-reaktive Gruppen enthalten.

Als Polyetherpolyole geeignet sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polytetramethylenglykolpolyether, die z.B. über Polymerisation von Tetrahydrofuran durch kationische Ringöffnung hergestellt werden können. Darüber hinaus geeignete Polyetherpolyole sind z.B. die unter Verwendung von Startermolekülen hergestellten Polyole aus Ethylenoxid, Styroloxid, Propylenoxid, Butylenoxid oder Epichlorhydrin sowie Copolymerisate aus den genannten cyclischen Monomeren.

Als Polyesterpolyole sind die bekannten Polykondensate aus Di- sowie gegebenenfalls Poly(Tri,Tetra)olen und Di- sowie gegebenenfalls Poly(Tri,Tetra)carbonsäuren oder Hydroxycarbonsäuren oder Lactonen geeignet. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydrid oder entsprechende Polycarbonsäureester von niederen Alkoholen zur Herstellung der Polyester verwendet werden.

Beispiele für geeignete Diole sind Ethylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyalkylenglykole wie Polyethylenglykol, weiterhin Propandiol, Butandiol(1,4), Hexandiol(1,6), Neopentylglykol oder Hydroxypivalinsäureneopentylglykolester. Gegebenenfalls können Polyole sind wie beispielsweise Trimethylolpropan, Glycerin, Erythrit, Pentaerythrit, Triemthylolbenzol oder Tris-hydroxyethylisocyanurat mitverwendet werden.

Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Tetrahydrophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Tetrachlorphthalsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Malonsäure, Korksäure, 2-Methylbernsteinsäure, 3,3-Diethylglutarsäure, 2,2-Dimethylbernsteinsäure in Frage. Die möglichen Anhydride dieser Säuren sind ebenfalls geeignet. Für die Belange der vorliegenden Erfindung werden die Anhydride infolgedessen durch den Ausdruck "Säure" umfasst. Es können auch Monocarbonsäuren, wie Benzoesäure, Hexancarbonsäure oder Fettsäuren verwendet werden, vorausgesetzt, dass die mittlere Funktionalität des Polyols größer 2 ist. Gesättigte aliphatische oder aromatische Säuren sind bevorzugt, wie



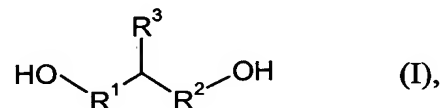
Adipinsäure oder Isophthalsäure. In kleineren Mengen können Polycarbonsäuren wie Trimellitsäure eingesetzt werden. Hydroxycarbonsäuren, die als Reaktionsteilnehmer bei der Herstellung eines Polyesterpolyols mit endständiger Hydroxyl-Gruppe verwendet werden können, sind beispielsweise Hydroxycapronsäure, Hydroxybuttersäure, Hydroxydecansäure oder Hydroxystearinsäure. Geeignete Lactone sind z.B.  $\epsilon$ -Caprolacton oder Butyrolacton.

Die in Frage kommenden Hydroxyl-Gruppen aufweisenden Polycarbonate sind durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, z.B. Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen mit Diolen erhältlich. Als derartige Diole kommen z.B. Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A aber auch Lacton-modifizierte Diole in Frage. Bevorzugt enthält die Diolkomponente 40 bis 100 Gew.-% Hexandiol, bevorzugt 1,6-Hexandiol und/oder Hexandiol-Derivate, besonders bevorzugt solche, die neben endständigen OH-Gruppen Ether- oder Estergruppen aufweisen. Die Hydroxylpolycarbonate sind bevorzugt linear. Sie können jedoch gegebenenfalls durch den Einbau polyfunktioneller Komponenten, insbesondere niedermolekularer Polyole, leicht verzweigt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit und Sorbit, Methylglykosid oder 1,3,4,6-Dianhydrohexite.

Die Komponente (A3) dient zur Hydrophilierung des Polyurethans. Die Dispergierbarkeit des PUR-PAC-Hybridpolymers kann sowohl über das Polyurethan, als auch über das Polyacrylat erfolgen. Als Komponente (A3) geeignete ionische oder potentiell ionische Verbindungen sind z.B. Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, Mono- und Diaminocarbonsäuren, Mono- und Dihydroxysulfonsäuren, Mono- und Diaminosulfonsäuren sowie Mono- und Dihydroxyphosphonsäuren bzw. Mono- und Diaminophosphonsäuren und ihre Salze wie Dihydroxycarbonsäuren, Hydroxypiva-

linsäure, N-(2-Aminoethyl)- $\beta$ -alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, Ethylendiamin-propyl- oder -butylsulfonsäure, 1,2- oder 1,3-Propylendiamin- $\beta$ -ethylsulfonsäure, Lysin, 3,5-Diaminobenzoessäure, das Hydrophilierungsmittel gemäß Beispiel 1 aus der EP-A 0 916 647 und deren Alkali- und/oder Ammoniumsalze; das Addukt von Natriumbisulfit an Buten-2-diol-1,4, Polyethersulfonat, das propoxylierte Addukt aus 2-Butendiol und  $\text{NaHSO}_3$  (z.B. in der DE-A 2 446 440, Seite 5-9, Formel I-III) sowie in kationische Gruppen überführbare Bausteine wie N-Methyldiethanolamin als hydrophile Aufbaukomponenten. Bevorzugte ionische oder potentielle ionische Verbindungen (A3) sind solche, die über Carboxy- oder Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen verfügen. Besonders bevorzugte ionische Verbindungen (A3) sind Dihydroxycarbonsäuren, ganz besonders bevorzugt  $\alpha,\alpha$ -Dimethylolalkansäuren, wie 2,2-Dimethylolessigsäure, 2,2-Dimethylolpropionsäure, 2,2-Dimethylolbuttersäure, 2,2-Dimethylolpentansäure oder Dihydroxybernsteinsäure.

Weiterhin können als Komponente (A3) auch nichtionisch hydrophilierend wirkende Verbindungen, z.B. Polyoxyalkylenether mit mindestens einer Hydroxy- oder Aminogruppe, eingesetzt werden. Diese Polyether enthalten einen Anteil von 30 Gew.-% bis 100 Gew.-% an Bausteinen, die vom Ethylenoxid abgeleitet sind. In Frage kommen linear aufgebaute Polyether einer Funktionalität zwischen 1 und 3, aber auch Verbindungen der allgemeinen Formel (I),



in welcher

$\text{R}^1$  und  $\text{R}^2$  unabhängig voneinander jeweils einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, die durch Sauerstoff und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein können, bedeuten und

R<sup>3</sup> für einen nicht-hydroxyterminierten Polyester oder bevorzugt Polyether, besonders bevorzugt für einen alkoxyterminierten Polyethylenoxidrest steht.

5

Die optional zum Aufbau des Polyurethans (A) einzusetzenden niedermolekularen NCO-reaktiven Verbindungen (A4) bewirken in der Regel eine Versteifung der Polymerkette. Sie besitzen im Allgemeinen ein Molekulargewicht von etwa 62 bis 400, bevorzugt von 62 bis 200 und können aliphatische, alicyclische oder aromatische Gruppen enthalten.

10

Beispiele sind

a) Alkandiole und -polyole, wie Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4- und 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,3 Dimethylpropandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, Cyclohexandimethanol, 2-Methyl-1,3-propandiol, Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)propan), hydriertes Bisphenol A (2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)propan), Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit,

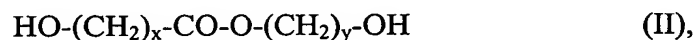
15

b) Etherdiole, wie Diethylendiglykol, Triethylenglykol oder Hydrochinon-dihydroxyethylether,

20

c) Esterdiole der allgemeinen Formeln (II) und (III),

25



30

in welchen R ein Alkylen- oder Arylenrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen, x = 2 bis 6 und y = 3 bis 5 ist, wie z.B.  $\delta$ -Hydroxybutyl- $\epsilon$ -hydroxy-capronsäureester,  $\omega$ -Hydroxyhexyl- $\gamma$ -hydroxybuttersäureester, Adipat

pinsäure-( $\beta$ -hydroxyethyl)ester und Terephthalsäurebis( $\beta$ -hydroxyethyl)ester und

- 5 d) Di- und Polyamine wie Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Diaminopropan, 1,4-Diaminobutan, 1,6-Diaminohexan, Isophorondiamin, Isomerengemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexamethylendiamin, 2-Methyl-pentamethylendiamin, Diethylen-triamin, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin,  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetramethyl-1,3- und -1,4-xylylendiamin und 4,4-Diaminodicyclohexylmethan. Als Diamine im Sinne der Erfindung sind auch Hydrazin, Hydrazinhydrat und substituierte Hydrazine zu verstehen, wie z.B. N-Methylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin und deren Homologe sowie Säuredihydrazide, wie z.B. Adipinsäuredihydrazid, Semicarbazidoalkylenhydrazide, wie z.B.  $\beta$ -Semicarbazidopropionsäurehydrazid, Semicarbazidoalkylencarbazinester, wie z.B. 2-Semicarbazidoethylcarbazinester oder auch Aminosemicarbazid-Verbindungen, wie z.B.  $\beta$ -Aminoethylsemicarbazido-carbonat.
- 10
- 15

Die Polyurethankomponente (A) kann auch Bausteine (A5) enthalten, die sich jeweils an den Kettenenden befinden und diese abschließen. Diese Bausteine leiten sich zum einen von monofunktionellen, mit NCO-Gruppen reaktiven Verbindungen ab, wie Monoaminen, bevorzugt von mono-sekundären Aminen oder Monoalkoholen. Genannt seien hier beispielsweise Methylamin, Ethylamin, Propylamin, Butylamin, Octylamin, Laurylamin, Stearylamin, Isononyloxypropylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Dibutylamin, N-Methylaminopropylamin, Diethyl(methyl)aminopropylamin, Morpholin, Piperidin oder deren geeignete substituierte Derivate, Amidamine aus diprimären Aminen und Monocarbonsäuren, Monoketone von diprimären Aminen, primär/tertiäre Amine, wie N,N-Dimethylaminopropylamin.

20

25

Bevorzugt sind für (A5) solche Verbindungen, die aktiven Wasserstoff mit gegenüber NCO-Gruppen unterschiedlicher Reaktivität enthalten, wie Verbindungen, die neben einer primären Aminogruppe auch sekundäre Aminogruppen oder neben einer OH-Gruppe auch COOH-Gruppen oder neben einer Aminogruppe (primär oder se-

30

kundär) auch OH-Gruppen aufweisen, wobei die letzteren besonders bevorzugt sind. Beispiele hierfür sind primäre/sekundäre Amine, wie 3-Amino-1-methylaminopropan, 3-Amino-1-ethylaminopropan, 3-Amino-1-cyclohexylaminopropan, 3-Amino-1-methylaminobutan, Mono-Hydroxycarbonsäuren, wie Hydroxyessigsäure, Milchsäure oder Äpfelsäure, weiterhin Alkanolamine wie N-Aminoethylethanolamin, Ethanolamin, 3-Aminopropanol, Neopentanolamin und besonders bevorzugt Diethanolamin. Auf diese Weise werde zusätzlich funktionelle Gruppen in das polymere Endprodukt eingebracht.

10 Die Herstellung des Polyurethans (A) kann zum Beispiel so erfolgen, dass zunächst ein Isocyanat-funktionelles Präpolymer hergestellt wird und in einem zweiten Reaktionsschritt durch Reaktion mit Verbindungen (A4) und/oder (A5) eine OH-funktionelle Verbindung erhalten wird.

15 Die Herstellung des Polyurethanharzes (A) erfolgt bevorzugt in der Weise, dass aus den Polyisocyanaten gemäß (A1), den Polyolen gemäß (A2) und den niedermolekularen Polyolen gemäß (A4) sowie gegebenenfalls den Verbindungen gemäß (A3) zunächst ein Polyurethan-Präpolymer hergestellt wird, das im Mittel mindestens 1,7, bevorzugt 2 bis 2,5 freie Isocyanatgruppen pro Molekül enthält, dieses Präpolymer dann mit Verbindungen gemäß (A4) und/oder (A5) in nicht-wässrigem System zu einem NCO-Gruppen-freien Polyurethanharz (A) umgesetzt wird. Bevorzugt erfolgt die Herstellung des Polyurethans (A) in Gegenwart mindestens eines Teils der radikalisch polymerisierbaren Monomere (B), die keine gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen tragen.

25 Die Herstellung kann aber auch so erfolgen, dass das Polyurethanharz (A) direkt durch Umsetzung der Komponenten (A1) bis (A5) gebildet wird. Eventuell im Polyurethan (A) vorhandene anionische Gruppen können zumindest anteilig mit Basen vor oder nach der Vinylpolymerisation oder auch während des Dispergierschritts mit  
30 Wasser neutralisiert werden.

Die Umsetzung zur Herstellung des Polyurethans (A) wird normalerweise bei Temperaturen von 60 bis 140°C, je nach Reaktivität des eingesetzten Isocyanats, durchgeführt. Zur Beschleunigung der Urethanisierungsreaktion können geeignete Katalysatoren eingesetzt werden. Beispiele sind tert. Amine wie z.B. Triethylamin, Organozinnverbindungen wie z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndilaurat oder Zinn-bis(2-ethylhexanoat) oder andere metallorganische Verbindungen. Die Urethanisierungsreaktion wird bevorzugt in Gegenwart von gegenüber Isocyanaten inaktiven Lösungsmitteln, wie z.B. Ethern, Ketonen, Estern oder N-Methylpyrrolidon durchgeführt. Die Menge dieser Lösungsmittel überschreitet zweckmäßigerweise nicht 25 Gew.-% und liegt bevorzugt im Bereich von 0 bis 15 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe aus Polyurethanharz und Lösungsmittel. Die Urethanisierungsreaktion kann auch in Gegenwart zumindest eines Teils der Vinylmonomere, die später den Vinylpolymerisat-Anteil des erfindungsgemäßen Hybridpolymers bilden und die keine (bei den gewählten Reaktionsbedingungen) isocyanatreaktiven funktionellen Gruppen tragen, durchgeführt werden. Bei dieser Variante besteht die Möglichkeit, auf die Verwendung der oben aufgeführten Lösemittel zu verzichten bzw. deren Menge zu reduzieren.

Erfindungsgemäß findet anschließend die Polymerisation der Vinylmonomere in Gegenwart des Polyurethans (A) und gegebenenfalls in Gegenwart weiterer organischer Colöser und/oder Hilfslösemittel, aber vor Überführung der Polyurethans in die wässrige Phase, statt.

Radikalisch polymerisierbare Vinylmonomere sind ausgewählt aus mindestens einem der Gruppe enthaltend

- (B1) säurefunktionelle polymerisierbare Monomere,
- (B2) hydroxy- und/oder NH-funktionelle polymerisierbare Monomere,
- (B3) weitere, von (B1) und (B2) verschiedene polymerisierbare Monomere

Insgesamt ist das PUR-PAC-Hybridpolymer intern hydrophiliert. Diese Hydrophilierung kann über das Polyurethan (A), durch Einsatz der Komponente (A3) und/oder den Polyacrylatteil, durch Einsatz der Komponente (B1), erfolgen. Bevorzugt wird der Polyacrylatteil hydrophiliert.

5

Als Komponente (B1) kommen ungesättigte radikalisch polymerisierbare Verbindungen mit Carboxyl-/Carboxylatgruppen oder Sulfonsäure-/Sulfonatgruppen in Frage. Beispiele für solche säurefunktionelle Monomere (B1) sind z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure,  $\beta$ -Carboxyethylacrylat, Crotonsäure, Fumarsäure, Maleinsäure(anhydrid), Itaconsäure, Monoalkylester zweibasiger Säuren/Anhydride wie z.B. Maleinsäuremonoalkylester, sowie die in der WO-A 00/39181 (S. 8, Z. 13 - S. 9, Z. 19) beschriebenen Sulfonsäure-/Sulfonatgruppen enthaltenden olefinisch ungesättigten Monomere, unter denen beispielhaft 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure genannt sei. Bevorzugt werden carboxyfunktionelle Monomere, besonders bevorzugt Acrylsäure und/oder Methacrylsäure eingesetzt.

15

Als Komponente (B2) kommen prinzipiell alle OH- oder NH-funktionellen Monomere mit radikalisch polymerisierbaren C=C-Doppelbindungen in Frage. Bevorzugt sind dabei hydroxyfunktionelle Monomere. Geeignete hydroxyfunktionelle Monomere (B2) sind z.B. Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat oder Alkylenoxideinheiten enthaltende Hydroxymonomere, wie z.B. Additionsprodukte von Ethylenoxid, Propylenoxid oder Butylenoxid an (Meth)acrylsäure, (Meth)acrylsäurehydroxyester oder (Meth)allylalkohol, sowie die Mono- und Diallylether von Trimethylolpropan, Glycerin oder Pentaerythrit. Besonders bevorzugt sind Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat oder Hydroxybutylmethacrylat.

20

25

Geeignete Monomere (B3) sind z.B. (Meth)acrylsäureester mit C<sub>1</sub> bis C<sub>18</sub>-Kohlenwasserstoffresten im Alkoholteil, beispielsweise Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Butylacrylat, iso-Butylacrylat, tert.-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat,

30

Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Hexylacrylat, Laurylacrylat, cyclische Kohlenwasserstoffreste enthaltende Monomere wie Cyclohexyl(meth)acrylat, mit Alkylgruppen am Ring substituierte Cyclohexyl(meth)acrylate, Isobornyl(meth)acrylat oder Norbornyl(meth)acrylat, aromatische Gruppen enthaltende Monomere wie Styrol, Vinyltoluol oder  $\alpha$ -Methylstyrol aber auch Vinylester, Alkylenoxideinheiten enthaltende Vinylmonomere wie z.B. Kondensationsprodukte von (Meth)acrylsäure mit Oligoalkylenoxidmonoalkylethern sowie Monomere mit weiteren funktionellen Gruppen wie z.B. Epoxygruppen, Alkoxysilylgruppen, Harnstoffgruppen, Urethangruppen, Amidgruppen oder Nitrilgruppen. Auch di- oder höherfunktionelle (Meth)acrylatmonomere und/oder Vinylmonomere wie z.B. Hexandioldi(meth)acrylat, Ethylenglykoldiacrylat können in Mengen von 0 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0 - 2 Gew.-% bezogen auf die Summe der Monomere (B1) bis (B3) eingesetzt werden. Bevorzugt werden Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Isobornylacrylat, Isobornylmethacrylat oder Styrol eingesetzt.

Als Initiatoren für die Polymerisationsreaktion eignen sich organische Peroxide wie z.B. Di-tert.-Butylperoxid oder tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat sowie Azoverbindungen. Die eingesetzten Initiatormengen hängen vom gewünschten Molekulargewicht ab. Aus Gründen der Prozesssicherheit und des leichteren Handlings können Peroxidinitiatoren auch als Lösung in geeigneten organischen Lösemitteln der unten näher beschriebenen Art eingesetzt werden.

Es ist bevorzugt, dass das erfindungsgemäße Polyurethan-Polyacrylat-Hybridpolymer sowohl im Polyurethananteil (A) als auch im Polyacrylatanteil (B) Hydroxyl-Gruppen enthält.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen wässrigen Hybriddispersionen erfolgt, indem die Komponenten (B1) bis (B3) sowie die Initiatorkomponente und gegebenenfalls zusätzliche organische Colöser in Gegenwart der Lösung oder Schmelze des Polyurethans (A) polymerisiert werden, wobei sich das Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-



polymer bildet. Die radikalische Polymerisation kann durch an sich in der Lackchemie bekannte Polymerisationsverfahren in organischer Phase durchgeführt werden.

5 Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren die radikalische Polymerisation so durchgeführt, dass am Ende der Anteil der säurefunktionellen Monomere in der Monomermischung höher ist als zu Beginn. Dies kann in einem mehrstufigen Polymerisationsverfahren erfolgen, wie z.B. in der EP-A 0 947 557 (S. 3 Z. 2 - S. 4 Z. 15) oder in der EP-A 1 024 184 (S. 2 Z. 53 - S. 4 Z. 9) beschrieben einzusetzen, in dem zunächst eine vergleichsweise hydrophobe säuregruppenarme oder -freie Monomermischung  
10 und dann zu einem späteren Zeitpunkt der Polymerisation eine hydrophilere, säuregruppenhaltige Monomermischung zudosiert wird. Statt eines mehrstufigen Polymerisationsverfahren ist es ebenfalls möglich, den Prozess kontinuierlich (Gradientenpolymerisation) durchzuführen, d.h. es wird eine Monomermischung mit sich ändernder Zusammensetzung zugegeben, wobei die hydrophilen Monomeranteile gegen Ende des  
15 Zulaufs höher sind als zu Beginn.

Die Copolymerisation wird im Allgemeinen bei 60 bis 180°C, bevorzugt bei 80 bis 160°C in Gegenwart des Polyurethans (A) durchgeführt. Gegebenenfalls können vor, während oder nach der Polymerisation weitere organische Co- oder Hilfslösemittel  
20 zugesetzt werden. Geeignete Co- oder Hilfslösemittel die in der Lacktechnologie bekannten Lösemittel, bevorzugt sind solche, die üblicherweise als Colöser in wässrigen Dispersionen eingesetzt werden, wie z.B. Alkohole, Ether, Ethergruppen-haltige Alkohole, Ester, Ketone, N-Methylpyrrolidon oder unpolare Kohlenwasserstoffe oder deren Gemische. Die Lösemittel werden in solchen Mengen eingesetzt, dass ihr  
25 Gehalt in der fertigen Dispersion 0 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-% beträgt. Falls erforderlich können die eingesetzten Lösemittel auch durch eine Destillation wieder teilweise entfernt werden, wenn besonders niedrige Gehalte an organischen Lösemitteln gefordert werden.

30 Das gewichtsmittlere Molekulargewicht  $M_w$  der Polyurethan-Polyacrylat-Hybridpolymere liegt im Allgemeinen zwischen 1000 und 50.000 und bevorzugt zwischen

2000 und 30.000. Der OH-Gehalt der 100 %igen Hybridpolymere beträgt 1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 2,5 bis 8 Gew.-%. Der Gehalt an Säuregruppen, welcher die Summe Carboxyl-/Carboxylat- und Sulfonsäure-/Sulfonatgruppen bildet, der 100 %igen Hybridpolymere beträgt 10 bis 90 mequ./100 g, bevorzugt 15 bis 70 mequ./100 g.

Das so gebildete Hybridpolymer wird anschließend in die wässrige Phase überführt, wobei die Säuregruppen, die im Polyurethanteil und/oder im Polyacrylatteil vorhanden sind, vor oder während der Dispergierung zumindest teilweise neutralisiert werden. Beim Dispergierschritt kann sowohl das Harz zum Wasser als auch Wasser zum Harz gegeben oder beide Komponenten gleichzeitig einander zudosiert werden. Zur Neutralisation der im Hybridpolymer eingebauten Säuregruppen können organische Amine oder wasserlösliche anorganische Basen (z.B. lösliche Metallhydroxide) eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Amine sind N-Methylmorpholin, Triethylamin, Diisopropylethylamin, Dimethylethanolamin, Dimethylisopropanolamin, Methyl-diethanolamin, Diethylethanolamin, Butanolamin, Morpholin, 2-Aminomethyl-2-methylpropanol, N,N-Dimethylaminoethylacrylat oder Isophorondiamin. Mitverwendbar ist auch Ammoniak. Das Neutralisationsmittel wird in solchen Mengen zugesetzt, dass ein Neutralisationsgrad (d.h. das molare Verhältnis Neutralisationsmittel zu Säure) von 40 bis 150 %, bevorzugt 60 bis 120 % vorliegt. Der pH-Wert der erfindungsgemäßen wässrigen vernetzbaren Polyurethan-Polyacrylat-Hybriddispersionen beträgt 6,0 bis 11,0, bevorzugt 6,5 bis 9,0 und weisen einen Festkörpergehalt von 20 bis 70 %, bevorzugt 25 bis 60 % und ganz besonders bevorzugt 30 bis 60 % auf.

Die erfindungsgemäßen Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen können zu wässrigen Beschichtungsmitteln verarbeitet werden. Daher sind wässrige Zweikomponenten(2K)-Beschichtungsmittel enthaltend die erfindungsgemäßen Bindemitteldispersionen sowie mindestens einen Vernetzer ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Unter Zweikomponentenlacken im Sinne der vorliegenden Erfindung versteht man Überzugsmittel, bei denen Bindemittelkomponente und Vernetzerkomponente aufgrund ihrer hohen Reaktivität in getrennten Gefäßen gelagert werden müssen. Die beiden Komponenten werden erst kurz vor Applikation gemischt und reagieren dann  
5 im Allgemeinen ohne zusätzliche Aktivierung. Zur Beschleunigung der Vernetzungsreaktion können aber auch Katalysatoren eingesetzt oder höhere Temperaturen angewendet werden.

Geeignete Vernetzer sind beispielsweise Polyisocyanat-Vernetzer, Amid- und Amin-  
10 Formaldehydharze, Phenolharze, Aldehyd- und Ketonharze, wie z.B. Phenol-Formaldehydharze, Resole, Furanharze, Harnstoffharze, Carbamidsäureesterharze, Triazinharze, Melaminharze, Benzoguanaminharze, Cyanamidharze, Anilinharze, wie sie in "Lackkunstharze", H. Wagner, H.F. Sarx, Carl Hanser Verlag München, 1971, beschrieben sind. Bevorzugt sind Polyisocyanat-Vernetzer.

15 Besonders bevorzugt ist der Einsatz niedrigviskoser, hydrophober oder hydrophilierter Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen auf Basis aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Isocyanate, bevorzugt aliphatischer oder cycloaliphatischer Isocyanate, da sich so ein ein besonders hohes Beständigkeitsniveau des Lackfilms erreichen lässt. Diese Polyisocyanate weisen bei 23°C im  
20 Allgemeinen eine Viskosität von 10 bis 3500 mPas auf. Falls erforderlich, können die Polyisocyanate in Abmischung mit geringen Mengen an inerten Lösemitteln zum Einsatz gelangen, um die Viskosität auf einen Wert innerhalb des genannten Bereiches abzusenken. Auch Triisocyanatononan kann allein oder in Mischungen als  
25 Vernetzerkomponente eingesetzt werden.

Das hier beschriebene Polyurethan-Polyacrylat-Hybridpolymer ist im Allgemeinen ausreichend hydrophil, so dass die Dispergierbarkeit der Vernetzerharze, soweit es sich nicht ohnehin um wasserlösliche oder -dispergierbare Substanzen handelt, ge-  
30 währleistet ist.

Prinzipiell ist natürlich auch der Einsatz von Mischungen verschiedener Vernetzerharze möglich.

Die wässrigen 2K-Beschichtungsmittel können neben vernetzbaren Polyurethan-  
5 Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen gegebenenfalls auch andere Bindemittel  
oder Dispersionen, z.B. auf Basis von Polyestern, Polyurethanen, Polyethern, Poly-  
epoxiden oder Polyacrylaten sowie gegebenenfalls Pigmente und sonstige in der  
Lackindustrie bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen enthalten. Die Hilfs- und Zusatz-  
10 stoffe wie z.B. Entschäumungsmittel, Verdickungsmittel, Pigmente, Dispergierhilfs-  
mittel, Katalysatoren, Hautverhinderungsmittel, Antiabsetzmittel oder Emulgatoren  
können vor, während oder nach dem Dispergierschritt des Hybridpolymers, bevor-  
zugt mit oder nach Zugabe des Vernetzers zugegeben werden.

Die so erhaltenen wässrigen 2K-Beschichtungsmittel, enthaltend die erfindungsge-  
15 mäßigen Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen, eignen sich für alle  
Einsatzgebiete, in denen wässrige Anstrich- und Beschichtungssysteme mit hohen  
Anforderungen an die Beständigkeit der Filme Verwendung finden, z.B. Beschich-  
tung mineralischer Baustoff-Oberflächen wie Beton oder Estrich, Lackierung und  
Versiegelung von Holz und Holzwerkstoffen, Beschichtung metallischer Oberflächen  
20 (Metallbeschichtung), Beschichtung und Lackierung asphalt- oder bitumenhaltiger  
Beläge, Lackierung und Versiegelung diverser Kunststoffoberflächen (Kunststoffbe-  
schichtung), Glas, Glasfasern, Kohlefasern, gewebten und nicht gewebten Textilien,  
Leder, Papier, Hartfasern, Stroh sowie Hochglanzlacke. Bevorzugt ist die Lackierung  
metallischer Oberflächen und von Kunststoffoberflächen. Die wässrigen 2K-Beschichtungsmittel,  
25 enthaltend die erfindungsgemäßen Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen,  
werden zur Herstellung von Grundierungen, Füller, pigmentierte oder transparente Decklacke,  
Klarlacke und Hochglanzlacke, sowie Einschichtlacke, die in der Einzel- und Serienapplikation,  
z.B. im Bereich der Industrielackierung, Automobil-Erst- und -Reparaturlackierung, sowie Bodenbe-  
30 schichtung Anwendung finden können, verwendet.

Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind Substrate, beschichtet mit wässrigen Beschichtungsmitteln enthaltend die erfindungsgemäßen Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen.

**Beispiele**

Alle Angaben in % beziehen sich auf das Gewicht. Viskositätsmessungen wurden in einem Kegel-Platte-Viskosimeter nach DIN 53019 bei einem Schergefälle von  $40 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt.

**Beispiel 1: Herstellung einer erfindungsgemäßen Hybriddispersion**

10 99,2 g eines Polyesters, hergestellt aus 47 Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid und 53 Teilen 1,6-Hexandiol, mit einer OH-Zahl von 53 und einer Säurezahl unter 3 werden zusammen mit 9,6 g 1,4-Butandiol und 0,2 g Zinn-(II)-octoat auf  $80^\circ\text{C}$  erhitzt und bei dieser Temperatur gehalten, bis eine homogene Lösung vorliegt. Anschließend werden 31,2 g Desmodur<sup>®</sup> W (4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, 15 Bayer AG, Leverkusen, DE) innerhalb von 2 Minuten unter Rühren zugegeben, das Reaktionsgemisch auf  $140^\circ\text{C}$  aufgeheizt und 2 h bei  $140^\circ\text{C}$  gerührt. Das Polyurethan hat ein mittleres Molgewicht  $M_n$  von 3940 g/mol. Das Polyurethan wird durch Zugabe von 46,7 g Propylenglykol-n-butylether gelöst und weitere 10 Minuten gerührt. Innerhalb von 2 h wird eine Lösung aus 95,3 g Hydroxyethylmethacrylat, 33,8 g Styrol und 34,1 g 2-Ethylhexylacrylat zudosiert. Parallel hierzu wird innerhalb von 3,5 h eine Lösung aus 24,0 g Di-tert.-butylperoxid und 24,0 g Propylenglykol-n-butylether zugetropft. Nach Beendigung des Zulaufs von Lösung 1 wird direkt innerhalb von 1 h eine Mischung aus 38,8 g Hydroxypropylmethacrylat, 20,0 g n-Butylacrylat und 14,0 g Acrylsäure zu dosiert. Im Anschluß an die Zugabe von Lösung 2 wird das 25 Reaktionsgemisch noch weitere 2 h bei  $140^\circ\text{C}$  gerührt, anschließend auf  $100^\circ\text{C}$  abgekühlt, mit 15,6 g Dimethylethanolamin versetzt und 10 min homogenisiert. Durch Zugabe von 529,3 g Wasser innerhalb von 5 Minuten erfolgt die Dispergierung. Es wird eine 40 %ige Dispersion mit einem OH-Gehalt von 4,4 Gew.% bzgl. Festharz, deren Partikel eine mittlere Teilchengröße von 144 nm aufweisen, erhalten. Das 30 Hybridharz hat ein mittleres Molgewicht  $M_w$  von 14295 g/mol.

**Beispiel 2: Herstellung einer erfindungsgemäßen Hybriddispersion**

99,2 g eines Polyesters, hergestellt aus 47 Teilen Hexahydrophthalsäureanhydrid und  
5 53 Teilen 1,6-Hexandiol, mit einer OH-Zahl von 53 und einer Säurezahl unter 3,  
werden zusammen mit 9,6 g 1,4-Butandiol und 0,2 g Zinn-(II)-octoat auf 80°C er-  
hitzt und bei dieser Temperatur gehalten, bis eine homogene Lösung vorliegt. An-  
schließend werden 31,2 g Desmodur® W (4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan,  
Bayer AG, Leverkusen, DE) innerhalb von 2 Minuten unter Rühren zugegeben, das  
10 Reaktionsgemisch auf 140°C aufgeheizt und 2 h bei 140°C gerührt. Das Polyurethan  
hat ein mittleres Molgewicht  $M_n$  von 3940 g/mol. Das Polyurethan wird durch Zu-  
gabe von 46,7 g Propylenglykol-n-butylether gelöst und weitere 10 Minuten gerührt.  
Innerhalb von 2 h wird eine Lösung aus 105,2 g Hydroxypropylacrylat, 41,2 g Styrol  
und 16,8 g 2-Ethylhexylacrylat zudosiert. Parallel hierzu wird innerhalb von 3,5 h  
15 eine Lösung aus 24,0 g Di-tert.-butylperoxid und 24,0 g Propylenglykol-n-butylether  
zugetropft. Nach Beendigung des Zulaufs von Lösung 1 wird direkt innerhalb von  
1 h eine Mischung aus 38,8 g Hydroxypropylmethacrylat, 19,6 g n-Butylacrylat,  
8,6 g Styrol und 5,0 g Acrylsäure zu dosiert. Im Anschluß an die Zugabe von Lösung  
2 wird das Reaktionsgemisch noch weitere 2 h bei 140 °C gerührt, anschließend auf  
20 100°C abgekühlt, mit 6,5 g Dimethylethanolamin versetzt und 10 min homogenisiert.  
Durch Zugabe von 529,3 g Wasser innerhalb von 5 Minuten erfolgt die Dispergie-  
rung. Es wird eine 39,3 %ige Dispersion mit einem OH-Gehalt von 4,5 Gew.% bzgl.  
Festharz, deren Partikel eine mittlere Teilchengröße von 173,3 nm aufweisen, erhal-  
ten. Das Hybridharz hat ein mittleres Molgewicht  $M_w$  von 21382 g/mol.

25

**Beispiel 3: Vergleichsbeispiel aus EP-A 742 239 (Beispiel 1, Seite 7)**

Als Vergleichsbeispiel wurde das auf Seite 7, Zeile 19 ff. beschriebene Beispiel 1 der  
30 EP-A 742 239 nachgestellt. Das so erhaltene Hybridharz hat ein mittleres Molge-

wicht  $M_w$  von 14556 g/mol; die Dispersion einen Festkörpergehalt von 42,0 %, eine mittlere Teilchengröße von 67,0 nm und einem pH-Wert von 8,44.

5     **Beispiel 4:**     Vergleichsbeispiel aus EP 742239 (Beispiel 1-1, Seite 15)

10     Als Vergleichsbeispiel wurde das auf Seite 15 beschriebene Beispiel 1-1 der EP-A 742 239 nachgestellt. Das mittlere Molgewicht  $M_w$  des so erhaltenen Hybridharzes ist mittels GPC nicht mehr messbar. Es dürfte daher ein mittleres Molgewicht  $M_w$  von über 500000 aufweisen.

15     **Beispiel 5:**     Vergleichsbeispiel aus EP-A 657 483 (Beispiel 1, Seite 9)

20     Als Vergleichsbeispiel wurde das auf Seite 9, Zeile 38ff. beschriebene Beispiel 1 der EP-A 657 483 nachgestellt. Das so erhaltene Hybridharz hat ein mittleres Molgewicht  $M_w$  von 11400 g/mol; die Dispersion einen Festkörpergehalt von 33 %, eine mittlere Teilchengröße von 104,6 nm und einem pH-Wert von 6,95.



**Beispiel 6-10: Anwendungstechnische Beispiele, Formulierung eines wässrigen  
2 K-Klarlackes**

**Eingesetzte Produkte:**

5

Bayhydur® VPLS 2319: hydrophiliertes, cycloaliphatisches isocyanuratgruppenhaltiges Polyisocyanat, Bayer AG, Leverkusen, DE. Es wird in den Beispielen 6-10 als 80 %ige Lösung in Methoxybutylacetat verwendet,

10

Surfynol® 104 BC: Verlaufsadditiv, Entschäumer, Air Products, Utrecht, NL

Borchigel® PW 25: Verdicker, Borchers AG, Monheim, DE

Baysilone® VP AI 3468: Slipadditiv, Borchers AG, Monheim, DE

Tinuvin® 1130: UV-Absorber, Ciba Spezialitäten GmbH, Lampertheim, DE

15

Tinuvin® 292: HALS-Amin, Ciba-Spezialitäten GmbH, Lampertheim, DE

Byk® 345: Verlaufsmittel, Byk Chemie, Wesel

Byk® 333: Verlaufsmittel, Byk Chemie, Wesel

20

Desmodur® N 3600: aliphatisches Polyisocyanat auf Basis von Hexamethylen-diisocyanat, Bayer AG, Leverkusen, DE

25

Aus den Dispersionen der Beispiele 1-5 werden entsprechend den Rezepturen in Tabelle 1 wässrige 2K-Klarlacke formuliert. Die Einarbeitung des Polyisocyanats erfolgt mittels Dispermat 2 min bei 2000 U/min. Die so erhaltenen Wasserlacke werden anschließend durch Zugabe von Wasser auf eine Verarbeitungsviskosität zwischen 20“ und 25“ (gemessen im DIN 4-Becher bei 23°C) eingestellt. Die Wasserlacke werden auf ein mit einem Wasserbasecoat (Permahyd®, Fa. Spies-Hecker, Köln, DE) beschichtetem Blech gespritzt (Trockenfilmstärke 40-60 µm), 30 min bei Raumtemperatur abgelüftet und 30 min bei 60°C eingebrannt. Die lacktechnischen Prüfergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

30

**Tabelle 1:** Anwendungstechnische Beispiele unter Verwendung der Dispersionen aus den Beispielen 1-5

	<b>Beispiel 6</b>	<b>Beispiel 7</b>	<b>Beispiel 8</b>	<b>Beispiel 9</b>	<b>Beispiel 10</b>
Bindemittel	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Härter (Bayhydur <sup>®</sup> -)	VPLS 2319	VPLS 2319	VPLS 2319	VPLS 2319	VPLS 2319
Mischungsverhältnis Bindemittel/Härter	100/40,1	100/44,8	100/24,6	100/7,9	100 / 36,8
Bindemittel [g]	250,6	223,3	281,7	358,5	267,9
Surfynol <sup>®</sup> 104 BC [g]	5,2	5,2	5,2	5,2	5,1
Borchigel <sup>®</sup> PW 25 [g]	0,7	0,7	0,7	0,7	0,7
Baysilone <sup>®</sup> VP AI 3468 [g]	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Härter [g]	104,5	104,5	71,9	29,1	102,4
Wasser [g]	64,3	47,4	77,1	54,7	106,4
<b>Lackeigenschaften:</b>					
Glanz (20 °) <sup>1)</sup>	86	85	83	16	3
Haze <sup>2)</sup>	< 10	< 10	< 10	33	-
Verlauf (visuell)	1	1	1	4	5
Pendelhärte nach 7d <sup>3)</sup>	144	148	45	55	162
Lösemittelbeständig- keiten <sup>4)</sup> gegen:					
Wasser	4/1/0/0	4/2/0/0	4/4/3/2	2/1/1/0	1/0/0/0
Superbenzin	4/2/1/0	4/4/1/0	4/4/4/4	4/4/3/3	4/2/1/1
Methoxypropylacetat	4/2/1/0	5/4/1/0	5/4/4/4	4/4/4/4	5/4/2/1
Xylol	4/4/1/0	5/4/1/0	5/4/4/4	4/4/4/4	5/4/2/1
FAM-Prüfkraftstoff <sup>5) 6)</sup>	0	0	3	3	3
Aceton <sup>5)</sup>	2	1	1	4	4

	Beispiel 6	Beispiel 7	Beispiel 8	Beispiel 9	Beispiel 10
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (2%ig) <sup>5)</sup>	0	0	0	0	1
NaOH (2%ig) <sup>5)</sup>	0	0	0	0	1
Gitterschnitt <sup>7)</sup>	0	0	5	2	2
Kratzfestigkeit <sup>8)</sup>	1	1	3	2	2

- 1) Glanz: nach DIN EN ISO 2813
  - 2) Haze: ASTM E 430-97
  - 3) Pendelhärte: nach DIN EN ISO 1522
  - 5 4) Lösemittelbeständigkeit nach 2 h, 1d, 3d, 7d:  
Bewertung: 0-5, 0 = bester Wert
  - 5) Lösemittelbeständigkeit nach 7 d bei Raumtemperatur:  
Bewertung: 0-5, 0 = bester Wert
  - 6) FAM-Prüfkraftstoff: nach DIN 51604
  - 10 7) nach DIN EN ISO 2409 zur Bestimmung der Haftung auf KTL:  
nach 7 d bei 20°C:  
Bewertung: 0-5, 0 = bester Wert
  - 8) Bewertung: 0-5, 0 = bester Wert
- 15 Man erkennt, dass die erfindungsgemäßen Hybriddispersionen (Beispiel 1 und 2 bzw. 6 und 7) gegenüber den Dispersionen des Standes der Technik (Beispiel 3-5 bzw. 8-10) in wässrigen (2K)-PUR-Klarlacken insbesondere in punkto Pendelhärte, Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit, Glanz sowie Kratzfestigkeit signifikant bessere Eigenschaften aufweisen.

20

### **Beispiel 11: Herstellung einer erfindungsgemäßen Hybriddispersion**

25 In einem 4l-Reaktionsgefäß mit Kühl-, Heiz- und Rührvorrichtung werden in einer Stickstoffatmosphäre 186 g eines linearen Adipinsäure/Hexandiol- Polyesterdiols mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 2250 zusammen mit 186 g eines linea-

- ren Polyestercarbonatdiols des zahlenmittleren Molekulargewichts 2000 (Desmophen<sup>®</sup> VP LS 2391, Bayer AG, Leverkusen, DE), 36 g Butandiol-1,4 und 0,6 g Zinn-(II)-octoat auf 80°C aufgeheizt und 30 min homogenisiert. Anschließend werden 117 g Desmodur<sup>®</sup> W (4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Bayer AG, Leverkusen, DE) unter kräftigen Rühren zugegeben, (unter Ausnutzung der Exothermie der Reaktion) wird auf 140°C aufgeheizt und das Gemisch solange bei dieser Temperatur gehalten, bis sich keine NCO-Gruppen mehr feststellen lassen. Das Polyurethan hat ein mittleres Molgewicht  $M_n$  von 5100 g/mol.
- 10 Das so erhaltene Polyurethan wird durch Zugabe von 204,7 g Propylenglykol-n-Butylether verdünnt und dann werden bei 140° bis 143°C in einer Stickstoffatmosphäre nacheinander zuerst eine hydrophobe Monomermischung M1, bestehend aus 394,5 g Hydroxypropylmethacrylat, 87 g n-Butylacrylat, 90 g Styrol und 91,5 g Methylmethacrylat, in 2 Stunden und direkt anschließend eine hydrophile Monomermischung M2, bestehend aus 145,5 g Hydroxypropylmethacrylat, 75 g n-Butylacrylat und 52,5 g Acrylsäure, in 1 Stunde sowie parallel zu diesen beiden Monomerchargen eine Initiatorlösung bestehend aus 39 g Di-t-butylperoxid gelöst in 60 g Propylenglykol-n-butylether in 3,5 h (d.h. mit 30 min Nachdosierzeit der Initiatorlösung) zu dosiert. Es wird dann noch 2 Stunden bei Polymerisationstemperatur nachgerührt, auf 20 90° bis 100°C abgekühlt, 58,5 g Dimethylethanolamin (Neutralisationsgrad 90 %) zugegeben, das Gemisch ca. 15 min homogenisiert und dann wird mit 1985 g demin. Wasser dispergiert. Das so erhaltene Hybridharz hat ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 11500, eine Säurezahl von 28 mg KOH/g und einen OH-Gehalt von 4,5 %; die wässrige Dispersion hat bei einer Viskosität von 2650 mPas ( $D = 40 \text{ s}^{-1}$ , 25 23°C) einen Festkörpergehalt von 39 %, eine mittlere Teilchengröße von 140 nm und einen pH-Wert von 8,1.

**Beispiel 12: Herstellung einer erfindungsgemäßen Hybriddispersion**

In ein 5l-Reaktionsgefäß mit Rührer, Heizvorrichtung und Wasserabscheider mit Kühlvorrichtung werden 2576 g Hexahydrophthalsäureanhydrid, 2226 g Hexandiol-1,6 und 7 g Zinn-(II)-octoat eingewogen und unter Stickstoff in einer Stunde auf 140°C aufgeheizt. In weiteren 5 Stunden wird auf 190°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur so lange kondensiert, bis eine Säurezahl kleiner 3 erreicht ist. Das so erhaltene Polyesterharz hat eine Viskosität (bestimmt als Auslaufzeit einer 70 %igen Lösung des Polyesters in Methoxypropylacetat im DIN 4-Becher bei 23°C) von 100 Sekunden und eine OH-Zahl von 53 mg KOH/g.

In einem 4l-Reaktionsgefäß mit Kühl-, Heiz- und Rührvorrichtung werden in einer Stickstoffatmosphäre 372 g dieses Polyesters zusammen mit 36 g Butandiol-1,4 und 0,6 g Zinn-(II)-octoat auf 80°C aufgeheizt und 30 min homogenisiert. Anschließend werden 117 g Desmodur® W (4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan, Bayer AG, Leverkusen, DE) unter kräftigen Rühren zugegeben, auf (unter Ausnutzung der Exothermie der Reaktion) 140°C aufgeheizt und das Gemisch solange bei dieser Temperatur gehalten, bis sich keine NCO-Gruppen mehr feststellen lassen. Das Polyurethan hat ein mittleres Molgewicht  $M_n$  von 3940 g/mol.

Das so erhaltene Polyurethan wird durch Zugabe von 174,7 g Propylenglykol-n-Butylether verdünnt und dann bei 140° bis 143°C in einer Stickstoffatmosphäre nacheinander zuerst eine hydrophobe Monomermischung M1, bestehend aus 394,5 g Hydroxypropylmethacrylat, 76,5 g n-Butylacrylat, 75 g Styrol und 66 g Methylmethacrylat, in 2 Stunden und direkt anschließend eine hydrophile Monomermischung M2, bestehend aus 145,5 g Hydroxypropylmethacrylat, 75 g n-Butylacrylat und 52,5 g Acrylsäure, in 1 Stunde sowie parallel zu diesen beiden Monomermischungen eine Initiatorlösung, bestehend aus 90 g Di-t-butylperoxid gelöst in 90 g Propylenglykol-n-butylether, in 3,5 h (d.h. mit 30 min Nachdosierzeit der Initiatorlösung) zudosiert. Es werden dann noch 2 Stunden bei Polymerisationstemperatur nachgerührt, auf 90° bis 100°C abgekühlt, 58,5 g Dimethylethanolamin (Neutralisationsgrad

90 %) zugegeben, das Gemisch ca. 15 min homogenisiert und dann mit 1800 g demin. Wasser dispergiert. Das so erhaltene Hybridharz hat ein mittleres Molekulargewicht  $M_w$  von 12300, eine Säurezahl von 28 mg KOH/g und einen OH-Gehalt von 4,5 %; die wässrige Dispersion hat bei einer Viskosität von 2800 mPas ( $D = 40 \text{ s}^{-1}$ , 23°C) einen Festkörpergehalt von 40 %, eine mittlere Teilchengröße von 220 nm und einen pH-Wert von 7,9.

**Beispiel 13: Vergleichsbeispiel, nicht erfindungsgemäß**

10

Mischung der OH-funktionellen Polyacrylat-Dispersion Bayhydrol® VP LS 2271 (46 %ig in Wasser/Solvent Naphtha 100/Butylglykol 44,5:6,5:1,5; pH ca. 8, OH-Gehalt (100 %ig) = 4,5 %, Säurezahl (100 %ig) = 22) mit der OH-funktionellen Polyurethan-Dispersion Bayhydrol® VP LS 2231 (43 %ig in Wasser/N-Methylpyrrolidon 54:3; pH ca. 8, OH-Gehalt (100 %ig) = 3,8 %, Säurezahl (100 %ig) = 19) im Gewichtsverhältnis 1 : 1 (bezogen auf 100 %ige Bindemittel).

15

**Beispiel 14: Klarlacke für die Autoerstlackierung**

20

Die Dispersionen aus den Beispielen 11-13 werden entsprechend den Einwaagen in Tabelle 2 zu wässrigen Stammlacken formuliert. Die Einarbeitung des Polyisocyanat-Härters erfolgt mittels Düsenstrahldispersierung bei 50 bar Dispersierdruck. Die so erhaltenen Wasserlacke werden auf ein mit einem lösemittelbasierten Standard-Basislack beschichtetes Blech gespritzt (Trockenfilmstärke 30 - 40  $\mu\text{m}$ ), 5 min bei Raumtemperatur abgelüftet, dann 10 min bei 80°C und 30 min bei 130°C eingebrannt. Die lacktechnischen Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

25

Tabelle 2:

Komponente	Einwaage		
	[Gew.Tle]		
Bsp.11	487,9		
Bsp. 12		470,2	
Bsp.13			209,5
Bayhydrol® VP LS 2271			229,3
Bayhydrol® VP LS 2231			
Tinuvin® 1130 (50%ig in BDGA)	12,9	12,9	12,9
Tinuvin® 292 (50 %ig in BDGA=	6,5	6,5	6,5
Butyldiglykolacetat)			
Byk® 345	2,1	2,1	2,1
Byk® 333 (25%ig in Wasser)	2,1	2,1	2,1
demin. Wasser	101,1	28,8	58,3
BDGA / Solvent Naphta 100 1:1	53,0	41,4	49,7
Desmodur® N 3600	134,3	136,0	129,7
<b>Lacktechnische Prüfergebnisse:</b>			
Filmoptik <sup>1</sup> visuell	2	1	2
Glanz (20°)	84	86	86
Pendelhärte	171	182	186
Lösemittelbeständigkeit <sup>2</sup> :			
1 min	1025	0012	1125
5 min	2155	1025	2255
Chemikalienbeständigkeit <sup>3</sup>			
Baumharz	> 68	> 68	52
Bremsflüssigkeit	> 68	> 68	> 68
Pankreatin	36	36	36
NaOH 1%	59	49	36
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1%	51	53	51
Kratzfestigkeit (Δ Glanz) <sup>4</sup>	11	14	15

- 1) Struktur / Verlauf, Schleier: Bewertung 0 - 5; 0 = bester Wert
- 2) Lösemittelbeständigkeit gegen Xylol/MPA/Ethylacetat/Aceton:  
Bewertung 0 – 5 = bester Wert
- 3) Gradientenofenmethode: Temperatur der ersten bleibenden Schädigung
- 5 4) Glanzverlust (Glanzeinheiten): bei Verkratzung in der Amtec-Kistler-Laborwaschanlage

10 Man erkennt, dass die erfindungsgemäßen Hybriddispersionen (Bsp. 11, 12) gegenüber der physikalischen Mischung von Polyacrylat- und Polyurethan-Dispersion (Bsp. 13) in wässrigen 2K-PUR-Klarlacken bei vergleichbarer Filmopik Vorteile in Lösemittel- und Chemikalienbeständigkeit sowie bei der Kratzfestigkeit aufweisen.

#### **Beispiel 15: Herstellung einer erfindungsgemäßen Hybriddispersion**

15

In einem 4l-Reaktionsgefäß mit Kühl-, Heiz- und Rührvorrichtung werden in einer Stickstoffatmosphäre 292,5 g des Polyesters aus Bsp. 15 vorgelegt und zusammen mit 285 g eines linearen Polyestercarbonatdiols des zahlenmittl. Molekulargewichts 2000 (Desmophen<sup>®</sup> VP LS 2391, Bayer AG, Leverkusen, DE), 22,5 g Hexandiol-1,6, 20 22,5 g Trimethylolpropan, 7,5 g Dimethylolpropionsäure und 0,9 g Zinn-(II)-octoat auf 130°C aufgeheizt und 30 min homogenisiert. Anschließend kühlt man auf 80°C ab, gibt 120 g Hexamethylendiisocyanat unter kräftigen Rühren zu, heizt (unter Ausnutzung der Exothermie der Reaktion) auf 140°C auf und hält das Gemisch solange bei dieser Temperatur, bis sich keine NCO-Gruppen mehr feststellen lassen. Das 25 Polyurethan hat ein mittleres Molgewicht  $M_n$  von 3620 g/mol.

Anschließend wird das so erhaltene Polyurethan durch Zugabe von 204,7 g Propylen-glykol-n-Butylether verdünnt und dann bei 140° bis 143°C in einer Stickstoffatmosphäre nacheinander zuerst eine hydrophobe Monomermischung M1, bestehend 30 aus 333 g Hydroxypropylmethacrylat, 87 g n-Butylacrylat und 150 g Isobornylmethacrylat, in 2 Stunden und direkt anschließend eine hydrophile Monomermischung



M2, bestehend aus 82,5 g Hydroxypropylmethacrylat, 30 g n-Butylacrylat und 37,5 g Acrylsäure, in 1 Stunde sowie parallel zu diesen beiden Monomerchargen eine Initiatorlösung, bestehend aus 30 g Di-t-butylperoxid gelöst in 60 g Propylenglykol-n-butylether in 3,5 h (d.h. mit 30 min Nachdosierzeit der Initiatorlösung) zudosiert. Es werden dann noch 2 Stunden bei Polymerisationstemperatur nachgerührt, auf 90° bis 100°C abgekühlt, 36 g Dimethylethanolamin (Neutralisationsgrad 70 %) zugegeben, das Gemisch ca. 15 min homogenisiert und dann mit 1385 g demin. Wasser dispergiert. Das so erhaltene Hybridharz hat ein mittl. Molekulargewicht  $M_w$  von 13300, eine Säurezahl von 21 mg KOH/g und einen OH-Gehalt von 4,05 %; die wässrige Dispersion hat bei einer Viskosität von 2100 mPas ( $D = 40 \text{ s}^{-1}$ , 23°C) einen Festkörpergehalt von 46,9 %, eine mittlere Teilchengröße von 140 nm und einen pH-Wert von 7,5.

Zur Lackherstellung werden 100 Gew.-Tle. dieser Dispersion mit 0,5 Gew.-Tle. Entschäumer DNE (K. Obermayer, Bad Berleburg, DE), 0,9 Gew.-Tle. Tego® Wet KL 245 (50 %ig in Wasser; Tego Chemie, Essen, DE), 1,3 Gew.-Tle. Byk® 348 (Byk Chemie, Wesel, DE), 3,8 Gew.-Tle. Aquacer® 535 (Byk Chemie, Wesel, DE), 8,8 Gew.-Tle. Silitin® Z 86 (Hoffmann & Söhne, Neuburg, DE), 13,2 Gew.-Tle. Pergopak® M3 (Martinswerk, Bergheim, DE), 4,4 Gew.-Tle. Talkum IT Extra (Norwegien Talc, Frankfurt, DE), 35,3 Gew.-Tle. Bayferrox® 318 M (Bayer AG, Leverkusen, DE), 4,4 Gew.-Tle. Mattierungsmittel OK 412 (Degussa, Frankfurt, DE) und 65,6 Gew.-Tle. demin. Wasser zu einer wässrigen Stammlackkomponente angerieben. Anschließend werden per Dissolver 55,2 Gew.-Tle. einer 75 %igen Lösung des Polyisocyanat-Vernetzers Bayhydur® 3100 (Bayer AG, Leverkusen, DE) in Methoxypropylacetat eingearbeitet. Der so erhaltene Lack wird auf eine Kunststoffplatte (z.B. Bayblend® T 65, Bayer AG, Leverkusen, DE) spritzappliziert (Trockenschichtdicke 40 µm- 50 µm) und nach 10 min. Abluftzeit 30 min bei 80°C und dann 16 h bei 60°C getrocknet. Es wird ein matter, gleichmäßiger Lackfilm erhalten, der sich samtig weich anfühlt ("Softfeel"-Haptik). Die Haftung auf dem Substrat ist gut. Sowohl bei Schweißwasser-Belastung (DIN 50017) als auch bei der Beständigkeit

gegen Superbenzin, Methoxypropylacetat, Xylol, Ethylacetat, Ethanol oder Wasser weist der Film ein gutes Niveau auf.

5     **Beispiel 16: Herstellung einer erfindungsgemäßen Hybriddispersion**

10     In einem 4l-Reaktionsgefäß mit Kühl-, Heiz- und Rührvorrichtung werden in einer Stickstoffatmosphäre 438,7 g des Polyesters aus Bsp. 15 vorgelegt und zusammen mit 427,5 g eines linearen Polyestercarbonatdiols des zahlenmittl. Molekulargewichts von 2000 (Desmophen<sup>®</sup> VP LS 2391, Bayer AG, Leverkusen, DE), 33,8 g Trimethylolpropan, 45 g Dimethylolpropionsäure und 1,4 g Zinn-(II)-octoat auf 130°C aufgeheizt und 30 min homogenisiert. Anschließend wird auf 80°C abgekühlt, 180 g Hexamethylen-diisocyanat unter kräftigen Rühren zugegeben, auf (unter Ausnutzung der Exothermie der Reaktion) 140°C aufgeheizt und das Gemisch solange bei dieser  
15     Temperatur gehalten, bis sich keine NCO-Gruppen mehr feststellen lassen. Das Polyurethan hat ein mittleres Molgewicht  $M_n$  von 3260 g/mol.

Anschließend wird das so erhaltene Polyurethan durch Zugabe von 204,7 g Propylenglykol-n-Butylether verdünnt und dann bei 140° - 143°C in einer Stickstoffatmosphäre nacheinander zuerst eine hydrophobe Monomermischung M1, bestehend aus 120 g Hydroxypropylmethacrylat, 120 g n-Butylacrylat und 120 g Isobornylmethacrylat und 15 g Acrylsäure, in 3 Stunden und parallel dazu eine Initiatorlösung, bestehend aus 15 g Di-t-butylperoxid gelöst in 60 g Propylenglykol-n-butylether in 3,5 h (d.h. mit 30 min Nachdosierzeit der Initiatorlösung) zudosiert. Es werden dann  
20     noch 2 Stunden bei Polymerisationstemperatur nachgerührt, auf 90° bis 100°C abgekühlt, 34 g Dimethylethanolamin (Neutralisationsgrad 80 %) zugegeben, das Gemisch ca. 15 min homogenisiert und dann mit 1930 g demin. Wasser dispergiert. Das so erhaltene Hybridharz hat ein Molekulargewicht  $M_w$  von 10200, eine Säurezahl von 20 mg KOH/g und einen OH-Gehalt von 2 %; die wässrige Dispersion hat bei  
25     einer Viskosität von 3000 mPas ( $D = 40 \text{ s}^{-1}$ , 23°C) einen Festkörpergehalt von 40,2 %, eine mittlere Teilchengröße von ca. 220 nm und einen pH-Wert von 7,9.  
30

Zur Lackherstellung werden 100 Gew.-Tle. dieser Dispersion mit 0,3 Gew.-Tle. Entschäumer DNE (K. Obermayer, Bad Berleburg, DE), 0,6 Gew.-Tle. Tego® Wet KL 245 (50 %ig in Wasser; Tego Chemie, Essen, DE), 0,9 Gew.-Tle. Byk® 348 (Byk Chemie, Wesel, DE), 2,5 Gew.-Tle. Aquacer® 535 (Byk Chemie, Wesel, DE), 5,8 Gew.-Tle. Silitin® Z 86 (Hoffmann & Söhne, Neuburg, DE), 8,6 Gew.-Tle. Pergopak® M3 (Martinswerk, Bergheim, DE), 2,9 Gew.-Tle. Talkum IT Extra (Norwegien Talc, Frankfurt, DE), 23,0 Gew.-Tle. Bayferrox® 318 M (Bayer AG, Lev., DE), 2,9 Gew.-Tle. Mattierungsmittel OK 412 (Degussa, Frankfurt, DE) und 44,9 Gew.-Tle. demin. Wasser zu einer wässrigen Stammlackkomponente angerieben. Anschließend werden per Dissolver 23,2 Gew.-Tle. einer 75 %igen Lösung des Polyisocyanat-Vernetzers Bayhydur® 3100 (Bayer AG, Leverkusen, DE) in Methoxypropylacetat eingearbeitet. Der so erhaltene Lack wird auf eine Kunststoff-Platte (z.B. Bayblend® T 65, Bayer AG, Leverkusen, DE) spritzappliziert (Trockenschichtdicke ca. 30 µm) und nach 10 min. Abluftzeit 30 min bei 80°C und dann 16 h bei 60°C getrocknet. Es wird ein matter, gleichmäßiger Lackfilm, der sich samtig weich anfühlt ("Softfeel"-Haptik) erhalten. Die Haftung auf dem Substrat ist sehr gut. Bei der Belastung mit Lösemitteln wie z.B. Superbenzin, Methoxypropylacetat, Xylol, Ethylacetat, Ethanol oder Wasser weist der Film ein gutes Beständigkeitsniveau auf; hervorzuheben ist auch die besonders gute Beständigkeit im Schwitzwassertest (nach DIN 50017).

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen, dadurch gekennzeichnet, dass
- 5
- (I) ein Polyurethan (A) mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von 1100 bis 10000, das keine polymerisierbaren Doppelbindungen enthält, in nicht wässriger Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart von vinylisch ungesättigten Monomeren, die keine gegenüber Isocyanatgruppen reaktiven Gruppen tragen, hergestellt wird,
- 10
- (II) ein oder mehrere vinylisch ungesättigte Monomere (B), ausgewählt aus mindestens einem der Gruppe enthaltend
- (B1) säurefunktionelle Monomere,
- 15 (B2) hydroxy- und/oder amino-funktionelle Monomere,
- (B3) weitere, von (B1) und (B2) verschiedene Monomere,
- zur Polyurethan-Lösung aus Schritt (A) zugegeben und in homogener, nicht-wässriger Phase radikalisch polymerisiert werden,
- 20 (III) zumindest ein Teil der neutralisierbaren Gruppen neutralisiert werden und
- (IV) das Hybridpolymer anschließend in die wässrige Phase dispergiert wird, wobei die Neutralisation vor oder nach der Vinylpolymerisation oder
- 25 während des Dispergierschrittes erfolgen kann.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyurethan
- (A) durch Umsetzung von
- (A1) Polyisocyanaten mit
- 30 mindestens einer Verbindung, die gegenüber NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthält, ausgewählt aus der Gruppe enthaltend

- 5 (A2) Polyole und/oder Polyamine mit einem mittleren Molekulargewicht  $M_n$  von mindestens 400,
- (A3) Verbindungen, die mindestens eine ionische oder potentiell ionische Gruppe und mindestens eine weitere gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe aufweisen und/oder nichtionisch hydrophilierend wirkenden Verbindungen, die mindestens eine weitere gegenüber Isocyanatgruppen reaktive Gruppe aufweisen,
- 10 (A4) niedermolekulare Verbindungen mit einem Molekulargewicht  $M_n$  von kleiner 400, die von (A2), (A3) und (A5) verschieden sind und mindestens zwei, mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen enthalten
- (A5) Verbindungen, die monofunktionell sind oder aktiven Wasserstoff unterschiedlicher Reaktivität enthalten, wobei sich diese Bausteine jeweils am Kettenende des Urethangruppen enthaltenden Polymers befinden,
- 15 erhalten wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die radikalische Polymerisation so durchgeführt, dass am Ende der Anteil der säurefunktionellen Monomere in der Monomermischung höher ist als zu Beginn.
- 20 4. Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen erhältlich gemäß Anspruch 1.
5. Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Hybridpolymer sowohl im Polyurethananteil (A) als auch im Polyacrylatanteil (B) Hydroxyl-Gruppen enthält.
- 25 6. Wässrige Zweikomponenten(2K)-Beschichtungsmittel enthaltend Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen gemäß Anspruch 3 sowie
- 30 mindestens einen Vernetzer.

7. Wässrige Zweikomponenten(2K)-Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer ein Polyisocyanat ist.
- 5 8. Wässrige Zweikomponenten(2K)-Beschichtungsmittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Vernetzer ein Polyisocyanat mit freien Isocyanatgruppen auf Basis aliphatischer oder cycloaliphatischer Isocyanate ist.
- 10 9. Verfahren zur Herstellung von Beschichtungen, dadurch gekennzeichnet, dass Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen gemäß Anspruch 3 auf Substrate, ausgewählt aus der Gruppe Beton, Estrich, mineralische Oberflächen, Holz, Holzwerkstoffe, Metall, Asphalt- oder bitumenhaltiger Beläge, Kunststoffoberflächen, Glas, Glasfasern, Kohlefasern, gewebten und nicht gewebten Textilien, Leder, Papier, Hartfasern oder Stroh, aufgetragen und getrocknet werden.
- 15 10. Verfahren gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat Metall oder Kunststoff ist.
- 20 11. Substrate, beschichtet mit wässrigen Beschichtungsmitteln enthaltend Polyurethan-Polyacrylat-Hybrid-Sekundärdispersionen gemäß Anspruch 3.

**Wässrige Beschichtungsmittel auf Basis von PUR-PAC-Hybriddispersionen**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft wässrige Polyurethan(PUR)-Polyacrylat(PAC)-Hybrid-Sekundärdispersionen und die daraus hergestellten wässrigen Zweikomponenten(2K)-Beschichtungsmittel, ein Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung.